

**PAT-NO: JP407072326A**

**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07072326 A**

**TITLE: SOLUTION FOR FORMING UV SHIELDING FILM AND PRODUCTION OF  
UV SHIELDING FILM USING THE SAME**

**PUBN-DATE: March 17, 1995**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**YAMASHITA, KATSUJI**

**INOUE, ATSUKO**

**TAGA, YASUNORI**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**COUNTRY**

**TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC**

**N/A**

**APPL-NO: JP05240754**

**APPL-DATE: August 31, 1993**

**INT-CL (IPC): G02B005/22, C09K003/00**

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide the soln. capable of forming the film of a specific inorg. material having excellent UV shielding performance from a liquid phase and the method for producing the same.

**CONSTITUTION:** This soln. for forming the UV shielding film is a soln. for production of the UV shielding film by zinc oxide and is obtd. by heating a mixture contg. 100 parts zinc acetyl acetate, 30 to 600 pts.wt. amino alcohols (more preferably 30 to 300 pts.wt. ethanol amines) and  $\geq 130$  pts.wt. solvent and preferably subjecting the mixture to reflux. This process for production of the UV shielding film comprises applying the soln. for forming the UV shielding film on a substrate and drying the coating, then further, baking the coating at  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-72326

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/22		8507-2K		
// C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-240754	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成5年(1993)8月31日	(72) 発明者	山下 勝次 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	井上 敦子 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	多賀 康訓 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 布施 行夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 紫外線遮蔽膜形成用溶液およびこれを用いた紫外線遮蔽膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた紫外線遮蔽性能を有する特定の無機物質を液相から成膜させることができる溶液および製造方法を提供する。

【構成】 紫外線遮蔽膜形成用溶液は、酸化亜鉛による紫外線遮蔽膜を製造するための溶液であって、亜鉛アセチルアセトネート100重量部、アミノアルコール類30～600重量部（好ましくはエタノールアミン類30～300重量部）および溶媒130重量部以上を含む混合物を加熱して、好ましくは還流して得られる。紫外線遮蔽膜の製造方法は、上記紫外線遮蔽膜形成用溶液を基板上に塗布、乾燥し、さらに200℃以上の温度で焼成する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 酸化亜鉛による紫外線遮蔽膜を製造する\*

亜鉛アセチルアセトネート  
 アミノアルコール類  
 溶媒

を含む混合物を加熱して得られることを特徴とする紫外線遮蔽膜形成用溶液。

【請求項2】 請求項1に記載の紫外線遮蔽膜形成用溶液を基板上に塗布、乾燥し、さらに200℃以上の温度で焼成することを特徴とする紫外線遮蔽膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化亜鉛からなる紫外線遮蔽膜形成用溶液およびこれを用いた紫外線遮蔽膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、充分な可視光の透過性を有するとともに、紫外線の可視光域に近い領域の紫外線遮蔽性能に優れた紫外線遮蔽膜を、安価に製造するための溶液および方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、家庭用家具および自動車の内装品に使われている高分子材料は、長時間太陽光に曝されるため、耐紫外線性等の非常に高度の耐久性が要求されている。しかしながら、これらの高分子材料は、一般に紫外線に対して弱いため、該高分子材料に紫外線遮蔽性を付加したり、あるいは該高分子材料が太陽光に曝される前に紫外線による影響を防止することが望まれている。前者の場合には、紫外線遮蔽性能に優れた高分子材料を用いたり、あるいは該高分子材料を紫外線遮蔽性能に優れた機能材料で被覆したりすることが行われている。後者の場合には、例えば家庭用窓ガラスや自動車用窓ガラスおよびスカイルーフに紫外線遮蔽性能を付与させるなどして、家具および内装部品に光が照射される前に紫外線を遮蔽することが行われており、この方法によれば家具および内装部品を構成する高分子材料の適用範囲をより広げることができる。

【0003】また、自動車の運転者においても紫外線による日焼けが生じるが、この日焼けを防止するために、窓ガラスやスカイルーフに紫外線遮蔽性能を付与することは非常に有効である。

【0004】このような紫外線遮蔽性能を家庭用窓ガラスや自動車用窓ガラスおよびスカイルーフに付与する方法としては、

①ガラス組成中に、酸化セリウム、酸化チタン、酸化鉛等の紫外線吸収剤を添加し、溶融、成形する方法、  
 ②紫外線遮蔽性能を有する膜を、ガラス基板上に形成する方法、などがある。

【0005】しかし、この①の方法においては、ガラス自体の組成を変えなければならず、生産性からも非常にコスト高となる。さらに、紫外線遮蔽ガラスを作製中に、ガラス内への不純物やゴミの混入、組成のばらつき※50

\* ための溶液であって、

100重量部、  
 30～600重量部、 および  
 130重量部以上

※等が生じる可能性が大きくなり、また紫外線吸収剤を混入することによりガラスが着色するという問題がある。

【0006】また、前記②の方法においては、紫外線遮蔽性能を有する物質として有機物質や無機物質など種々のものがあり、現在、これらの物質を用いて紫外線遮蔽性能を持った材料の開発が活発に行われている。しかしながら、これらの材料を自動車の窓ガラスやスカイルーフなどに適用する場合、有機物質を用いた材料は耐候性、耐傷付き性の点から制約があり、要求を十分に満足できない。一方、無機物質を採用した例としては、酸化チタンあるいは酸化セリウム等を用いて基板表面の濡れ性および紫外線遮蔽性能を改善した「光学機能素子」（特開昭63-104028号公報参照）が提案されている。しかしながら、この光学機能素子を構成する膜は、波長が360nm以下の領域の紫外線遮蔽に対しては優れているものの、波長が360～380nmの可視光領域に近接した領域の紫外線遮蔽性能は不十分であるという問題がある。

【0007】また、紫外線遮蔽性能に優れた無機物質を採用した膜の製造方法に関しては、一般に真空を利用した気相からの成膜方法（PVD、CVD等）が知られている。しかしながら、これらの手法による成膜では真空を用いなければならず、成膜の大面积化が困難であり、その装置などを考えると製造コストが高くなり、また成膜効率も悪いという問題がある。

【0008】一方、従来の液相からの成膜方法は、真空装置などを用いず、比較的低コストで成膜できる特徴があるが、溶液の調製が難しく、またその溶液の特性にあった成膜方法を選択しなければならない。例えばバインダ中に酸化亜鉛粒子を分散させた塗料（特開平3-37273号公報参照）およびその塗料を用いた紫外線遮蔽フィルム（特開平4-152131号公報参照）が開示されているが、この技術の場合は、溶液の長期保存性が問題となり、また、バインダが有機物の場合には、その耐候性、耐傷付き性が問題となってくる。

【0009】さらにまた、紫外線カットフィルタの製法として、亜鉛化合物を芳香族系炭化水素類、アルコール類、ケトン類、精油系テルペン炭化水素類、含窒素化合物のいずれかに属する化合物の少なくとも1種を含む溶剤に溶かし、コーティング溶液を調製する方法が開示されている（特開平1-271707号公報参照）。しかし、亜鉛化合物を単に溶剤に溶解しただけでは、乾燥時に再度亜鉛化合物が析出してしまうため、結果的には基板に亜鉛化合物を塗布し、焼成分解したにすぎず、膜の基板への密着性が劣り、また、膜が多孔質になるという

問題がある。実際にこの開示に準拠し、亜鉛アセチルアセトネート5g、エチルアルコール10g、ピリジン0～1.7gを用いて溶液を調製したところ、亜鉛アセチルアセトネートは溶解せず白色の沈澱を生じてしまう。これは、含窒素化合物であるピリジンが溶媒中で必ずしも亜鉛アセチルアセトネートと安定な化合物を形成せず、その結果、亜鉛アセチルアセトネートが溶媒中に溶解しなかったものと思われる。しかも、含チッ素化合物は一般に非常に強い不快臭を放ち、溶液の合成時あるいは溶液が得られたとしてもその成膜時に環境を悪化させることがわかった。以上のことから、この従来の技術では、亜鉛化合物として亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合には、高濃度の溶液を調製することは困難である。すなわち、亜鉛アセチルアセトネートを溶剤に溶解させ、さらに溶剤を徐々に除去していった場合に沈澱を生じない状態とすることは困難であった。

【0010】さらにまた、成形直後の高温のガラス成形品に対して有機金属化合物を塗布し、紫外線遮蔽性ガラス製品を製造する方法が開示されている（特開昭62-3045号公報参照）。しかし、この場合には、高温状態のガラス表面に有機金属化合物を吹き付けるため、ガラス表面で有機金属化合物の分解物が粒子状に付着し、表面に凹凸のない平滑膜が得られにくく、また、基板の熱気流により塗膜が均一に基板上に形成されないという欠点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の従来技術が解決し得なかった課題、すなわち優れた紫外線遮蔽性能を有する特定の無機物質を液相から成膜させるこ

亜鉛アセチルアセトネート  
アミノアルコール類  
溶媒

を含む混合物を加熱して得られることを特徴とする。

【0015】また、本発明の紫外線遮蔽膜の製造方法は、請求項1に記載の紫外線遮蔽膜形成用溶液を基板上に塗布、乾燥し、さらに200℃以上の温度で焼成することを特徴とする。

【0016】

【作用】本発明の紫外線遮蔽膜形成用溶液は、化学的に安定で加水分解などの影響を受けにくく、塗布→乾燥→焼成が容易に行える。なお、原料として亜鉛アセチルアセトネート、アミノアルコール類および溶媒を用いることによって、なぜ安定な溶液とすることができるかについては、いまだ明確にはわかっていないが、以下のように考えられる。すなわち、亜鉛アセチルアセトネートがアミノアルコール類と錯塩を形成し、その錯塩がアルキル基およびアルコキシル基などの官能基を有しているため溶媒に溶解しやすい状態になるものと考えられる。また、この錯塩を形成することによって亜鉛化合物が安定化し、溶媒中に水分が混入しても容易に加水分解するこ※50

\*とができる溶液および製造方法を提供するものである。より具体的には、本発明の目的は、波長380nm以下の紫外線を十分に遮蔽し、かつ波長380～780nmの範囲の可視光を十分に透過する性質を有する紫外線遮蔽膜を、真空を使わず、特定の溶液を塗布、乾燥、焼成するという簡易なプロセスによって、安価に、密着性よく、かつ大面積で製造できる溶液および成膜方法を提供することにある。

【0012】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題を解決する手段として、以下のことに着眼した。すなわち、まず、一般に紫外線遮蔽性能に優れていることが知られている酸化亜鉛に着目し、溶液を加熱分解することで酸化亜鉛を形成する物質について検討した。特に、溶液を調製する際に、亜鉛化合物は単に溶剤に溶解するだけでなく、溶液内で化合物を形成し、かつ、その化合物が溶液内で安定に分散し、さらに溶媒を除去した後も結晶化して沈澱を生じないものであることを考慮した。

20 【0013】その結果、本発明者らは、原料として特定の組成比を有する、亜鉛アセチルアセトネートとアミノアルコール類と溶媒とを混合し、加熱することによって、亜鉛濃度が高濃度であり、1回の成膜で紫外線を遮蔽するに十分な膜厚が得られ、また、沈澱を生じない溶液を調製することに成功した。

【0014】本発明の紫外線遮蔽膜形成用溶液は、酸化亜鉛による紫外線遮蔽膜を製造するための溶液であって、

100重量部、  
30～600重量部、 および  
130重量部以上

※となく、水酸化亜鉛などの沈澱を生じることがないものと考えられる。

【0017】この溶液を基板上に塗布し、乾燥、焼成することにより、溶媒がまず気化し、次に官能基が分解し、最終的に酸素原子を介して酸化亜鉛が基板と結合するため、密着性のよい膜が得られるものと考えられる。

【0018】また、この溶液を用いた製造方法によれば、系外部からの水分の混入によっても、加水分解による固形物の沈澱が急速に生じることなく、安定して溶液の貯蔵ができる。また、この溶液を用いて成膜することにより、溶液を塗布、乾燥した段階で基板表面に亜鉛化合物の結晶が析出することもなく、また、得られた膜中に塩素などの不純物が残留することもなく、しかも大面積の紫外線遮蔽膜を密着性よく低コストで安定して製造することができる。さらにまた、溶液中の亜鉛化合物濃度を高濃度とすることができるため、1回の成膜で紫外線を遮蔽するに十分な膜厚が得られる。

【0019】

【発明の効果】本発明の紫外線遮蔽膜形成用溶液を用いた製造方法によれば、波長380nm以下の紫外線を十分に遮蔽することができるとともに、波長380～780nmの範囲の可視光を十分に透過する性質を有する膜を、溶液を基板に塗布し、乾燥、焼成することにより、大面積で密着性よく、しかも低コストで安定して製造することができる。

【0020】また、本発明によって得られる溶液は、空気中からの水分の影響による加水分解を生じにくく化学的に安定しているため、基板への塗布時に雰囲気ガスを考慮する必要がなく、空気中で容易に塗布することができ、この点でも低コストで安定して成膜することができる、製造上極めて有利である。

【0021】

【発明の構成】本発明の紫外線遮蔽膜形成用溶液およびこれを用いた紫外線遮蔽膜の製造方法について、その構成を詳細に説明すると以下ようになる。

【0022】本発明において用いられる亜鉛アセチルアセトネートは、白色の粉末であり、比較的安定な、また、亜鉛アルコキシドと比較して非常に安価な化合物である。この化合物は、溶媒に溶解しにくく、例えばアルコール類と混合して加熱還流しても、メチルアルコール以外のアルコール類にはほとんど溶解しない。すなわち、メチルアルコール以外のアルコール類では、一時的には溶解状態を呈してもわずかな還流時間の違いで沈澱が生じてしまう。また、メチルアルコールの溶液では、メチルアルコールを乾燥除去すると亜鉛アセチルアセトネートの針状結晶が析出してしまい、基板上に均一な酸化亜鉛膜を形成することは困難である。

【0023】また、本発明において用いられるアミノアルコール類としては、エタノールアミン類、メタノールアミン類、プロパノールアミン類等があげられる。エタノールアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があるが、得られた溶液の安定性およびエタノールアミン類の取り扱い易さ（トリエタノールアミンは非常に粘性が高い）からジエタノールアミンが特に好適である。メタノールアミン類、プロパノールアミン類などは、その粘度、水分の吸収性から、エタノールアミン類よりは取り扱いが難しい。

【0024】さらに、溶媒としては、極性溶媒および非極性溶媒があり、極性溶媒としてはアルコール類、ケトン類等があげられ、また、非極性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、石油類等があげられるが、亜鉛アセチルアセトネートとアミノアルコール類の溶解性を考慮すると、アルコール類のなかでも特に低級アルコール類が好適である。

【0025】次に、これらの物質の混合量について述べる。まず、アミノアルコール類はその種類および溶媒の量によって適当な量が異なるが、その使用量は、亜鉛ア

セチルアセトネート100重量部に対して、30～600重量部が望ましい。アミノアルコール類が30重量部より少ない場合には、溶媒によっては亜鉛アセチルアセトネートが充分溶解しないので適当でない。また、アミノアルコール類が600重量部よりも多い場合には、乾燥、焼成時にアミノアルコール類が残留し、あるいは、分解生成物である炭素が残留するおそれがあるために適当でない。アミノアルコール類としてエタノールアミン類、特にジエタノールアミンを用いる場合には、その使用量は30～300重量部であることが好ましい。この範囲の使用量でエタノールアミン類を用いると、均一な溶液が得られ、また、成膜した場合に均一な膜が得られる。

【0026】また、溶媒は、均一な溶液を調製するために必要なものであり、アミノアルコール類の量にもよるが、亜鉛アセチルアセトネート100重量部に対して、130重量部以上あればよい。溶媒が130重量部より少ないと、亜鉛アセチルアセトネートが充分に溶解せず適当でない。また、特に溶媒が200～800重量部であると、溶液が希釈され過ぎず、適度な濃度の溶液を調製することができ、また成膜時に所定の膜厚の紫外線遮蔽膜ができるので適当である。

【0027】さらにまた、この溶媒中に予め少量の水を加え、この溶媒を使って溶液を調製し、あるいは溶液中に直接少量の水を添加し、これらの溶液で成膜することによって、成膜時の酸化亜鉛の生成をより促進させることもできる。この際、添加される水の量は、溶媒に対し、0～15重量%であることが望ましい。

【0028】本発明の溶液は、これらの物質を混合した後、加熱、好ましくは還流によって得ることができる。このときの加熱温度は80～130℃が好ましい。さらに、これらの物質を還流するに際しては、混合物が完全な溶液となるまで充分な還流を行う必要がある。あるいは、混合物を攪拌しながら加熱することにより溶液を調製してもよい。還流が短い場合、あるいは、溶液を攪拌しながら加熱する時間が短い場合には、亜鉛アセチルアセトネートの一部が固形物として残留してしまい、溶液の塗布、乾燥、焼成によって得られた膜の組成が当初の目的のものとならない場合がある。

【0029】また、得られた溶液を基板上に塗布、乾燥、焼成するに際しては、基板としては特に制限はないが、金属、ガラス、セラミックス、高分子樹脂板（プラスチック）などを使用することができる。ただし、焼成温度を考慮すると、金属、ガラス、セラミックスなどの、300℃以上で熱変形せず、また、焼失しないような基板が好ましい。

【0030】また、塗布方法に関しては、溶液を基板上に均一に塗布することができればよく、特にその方法に制限はない。好ましい塗布方法としては、例えば、ディップコーディング、スピンコーディング、スプレーコー

ディングなどがあげられる。

【0031】また、乾燥に関しては、溶媒が十分に気化し、さらに焼成した場合に膜が均一に基板上に付着するように、80～150℃で2分以上行うのが適当である。

【0032】さらにまた、焼成に関しては、空気中において200℃以上で5分以上行うのが適当である。焼成温度が200℃より低いと乾燥工程で残留した溶媒の揮発、アミノアルコール類の揮発、溶液中で形成されている化合物の分解、および分解生成物の酸化、揮発が充分に行われないので好ましくない。不純物の残留がなく、かつ、紫外線遮蔽性能が低下しない温度範囲としては、特に300℃以上が好ましく、中でも500～700℃がより好ましい。さらに高温で焼成しても紫外線遮蔽性能は良好であり、特に問題はない。なお、乾燥工程を省くと、溶媒の揮発が急激に生じることにより、膜が非常にポーラスになり、膜の密度、硬度等が低下するために適当でない。

#### 【0033】

【実施例】次に本発明の実施例について実験例に基いて説明する。なお、これらの実施例によって、特許請求の範囲が限定されるものではない。

#### 第1実験例

この実験例では、原料組成と溶液化の関係および溶液から成膜する場合の成膜性について検討した。

【0034】市販の亜鉛アセチルアセトネート $[C_{10}H_{14}O_4 \cdot Zn \cdot H_2O]$ 、ジエタノールアミン $[HN(C_2H_4OH)_2]$ 、エチルアルコール $[C_2H_5OH]$ を原料として用いた。

【0035】まず、表1に示す組成比で亜鉛アセチルアセトネート、ジエタノールアミン、エチルアルコールを混合し、フラスコに入れ、130～140℃で2時間還流し、溶液を調整した。

【0036】その結果、試料No. 1～4, 6, 7については、沈澱がなく淡黄色透明の溶液が生成し、目的とする溶液が得られた。これら6種の溶液をスピンコート法によりガラス基板(20mm×20mm×0.5mm)上にコートした。なお、スピンコートの条件は、回転数3000rpmで20秒である。その後、乾燥器にて120℃で30分間乾燥し、さらに500℃で1時間空気中で焼成して、目的とする紫外線遮蔽性能を有する膜を得た。なお、試料No. 5, 8, 9, 10については、沈澱物が生じてしまい、均一な溶液を得ることができなかった。

【0037】この実験例の検討から得られた、原料の組成と溶液化との関係、および得られた溶液と膜の状態との関係を表1に示した。表1において、「溶液化」の項目で、○は均一な溶液が得られたもの、×は均一な溶液が得られなかったものを示す。表1において、「膜の状態」の項目で、○は均一な膜厚が得られたもの、△は若

干のムラ(膜厚ムラ(干渉色の違いによる色ムラが見られる状態)および/または溶媒の乾燥時に生じたものと思われる斑点状のムラ)を有する膜が得られたもの、一は膜が得られなかったものを示す。

【0038】また、表1の結果、すなわち原料の組成比と溶液の均一性との関係を、正三角形の座標によって示すと図1ようになる。図1において、符号Aで示す領域が、目的とする均一な溶液を得るための組成比の範囲を示す。さらに、表1の結果、すなわち得られた溶液と膜の状態との関係を、正三角形の座標によって示すと図2ようになる。図2において、符号Bで示す領域が、目的とする均一な膜厚を得るための組成比の範囲を示す。

【0039】これらの結果から、亜鉛アセチルアセトネート、ジエタノールアミン、エチルアルコールを用いた系では、均一な溶液を得るにはその組成比が亜鉛アセチルアセトネート100重量部に対し、ジエタノールアミン30～600重量部、エチルアルコール130重量部以上が適当であることがわかった。また、さらに溶液を用いて成膜した場合に、均一な膜厚が得られる範囲を考慮すると、亜鉛アセチルアセトネート100重量部に対し、ジエタノールアミン30～300重量部、エチルアルコール200～800重量部がより適当であることがわかった。

【0040】なお、これらの均一膜のできる範囲は、スピンコートによる成膜条件によってもことなり、たとえば、スピン回転数が高い場合には、若干のムラが生じていた領域においても均一な膜となることもある。

#### 第2実験例

この実験例においては、焼成温度と膜の特性について検討した。

【0041】表1に示した試料No. 6の組成の溶液を用いて、焼成温度を変えて成膜処理し、膜の状態、膜の透過率および膜の結晶性を調べた。成膜方法は、溶液のコート工程および乾燥工程については、石英ガラス基板(25mm×25mm×1mm)を用いた以外は前記第1実験例と同様とし、焼成温度のみを150℃から700℃まで5段階で変化させた。このようにして表2に示す試料No. 11～15の5種のサンプルを得た。なお、試料No. 14は試料No. 6の膜と同一である。得られた膜の膜厚は、試料No. 13～15については約1500オングストロームであった。

【0042】これらの各試料について、分光特性を自己分光光度計(日立(株)製330型)を用いて測定し、紫外線の遮蔽性能を評価した。測定条件としては、波長範囲が200～500nm、測定速度が60nm/分である。測定結果を表2および図3に示した。表2において、「透過率」の項目は波長350nmでの数値を示し、また「膜の状態」の項目で、○はほぼ均一な硬質膜が得られたもの、△は柔らかく、布でこすると容易に傷

が付く状態の軟質膜が得られたもの、×は粘性を有し手で触れるとべとついた状態であり、膜が得られなかったものを示す。

【0043】さらに、得られた膜についてX線回折測定を行い、膜の結晶性を評価し、その結果を表3および図4に示した。

【0044】この結果、焼成温度が150℃程度と低い場合には、膜がまだべとついた状態であり、200℃以上の焼成温度が必要であることがわかった。また、分光特性の測定結果から、焼成温度が高いほど紫外線の遮蔽性能が優れており、特に300℃以上で紫外線の遮蔽性能が徐々に向上することがわかった。また、X線回折の結果から、300℃では、膜はアモルファスの状態であるが、さらに温度が高くなるに連れてZnOに基づく回折線ピークが見られ、結晶化していることがわかった。膜の結晶度が高くなるに従い、紫外線の遮蔽性能も向上していくものと考えられる。

【0045】以上のことから、焼成温度としては、200℃以上が必要であり、特に、300℃以上で結晶化が進み、紫外線の遮蔽性能がより向上することがわかった。

### 第3実験例

この実験例においては、溶媒の種類について検討した。

【0046】亜鉛アセチルアセトネート、ジエタノール\*

\*アミンを一定量とし、溶媒の種類を変えて溶液化の検討を行った。具体的には、亜鉛アセチルアセトネート100重量部に対し、ジエタノールアミン33重量部を一定とし、溶媒として、メチルアルコール、エチルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘキサンをそれぞれ200重量部加えて、試料No. 16～21の溶液の調整を試みた。その結果を表4に示す。表4において、○はほぼ均一な溶液が得られたもの、△は少し沈澱が生じたものを示す。

【0047】この結果、溶媒としては、あまり重要な限定はないが、アルコール類が好適であり、特に低分子のもの例えばメチルアルコール、エチルアルコールが優れていることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実験例における組成比と溶液の状態との関係を示す三角座標である。

【図2】第1実験例における組成比と膜の状態との関係を示す三角座標である。

【図3】第2実験例における焼成温度と光の透過率との関係を示すグラフである。

【図4】第2実験例における焼成温度と膜の結晶性との関係を示すグラフである。

【表1】

	亜鉛アセチルアセトネート	ジエタノールアミン	エチルアルコール	溶液化	膜の状態*)
試料No. 1	100	100	800	○	○
試料No. 2	100	300	600	○	○
試料No. 3	100	450	450	○	△
試料No. 4	100	600	300	○	△
試料No. 5	100	800	100	×	—
試料No. 6	100	33	200	○	○
試料No. 7	100	100	133	○	△
試料No. 8	100	167	67	×	—
試料No. 9	100	20	80	×	—
試料No. 10	100	60	40	×	—

\*) ○：均一膜、△：若干のムラ、—：成膜せず

【表2】

(7)

特開平7-72326

11

	焼成温度	膜の状態	透過率
試料No. 11	150	×	—*)
試料No. 12	200	△	—
試料No. 13	300	○	30
試料No. 14	500**)	○	14
試料No. 15	700	○	14

\*) : 測定せず

\*\*) : 試料No. 6 で得られた膜と同一膜

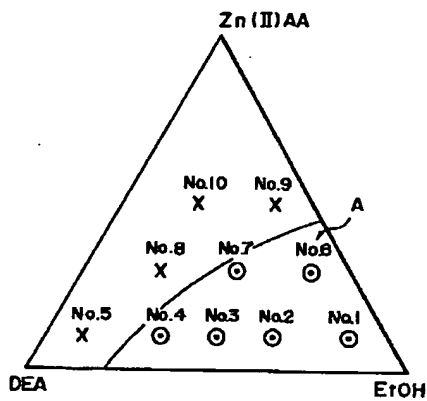
12

【表3】

	焼成温度(℃)	結晶性
資料No. 13	300	アモルファス
資料No. 14	500	結晶
資料No. 15	700	結晶

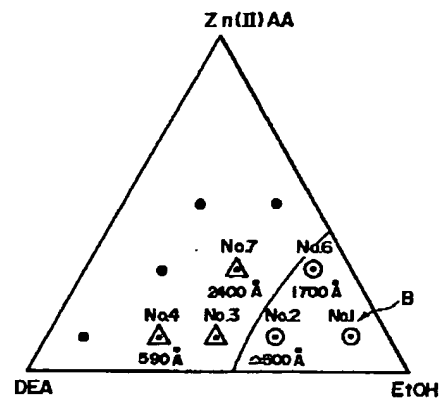
10

【図1】



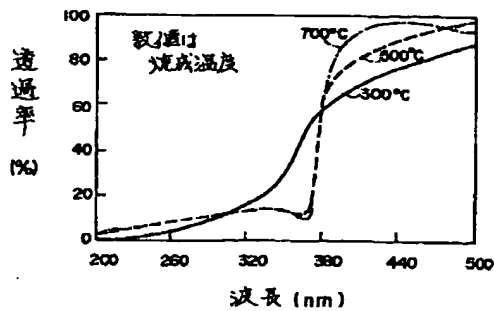
Zn(II)AA : 亜鉛アセチルアセトネート  
 DEA : ジエタノールアミン  
 EtOH : エタノール

【図2】



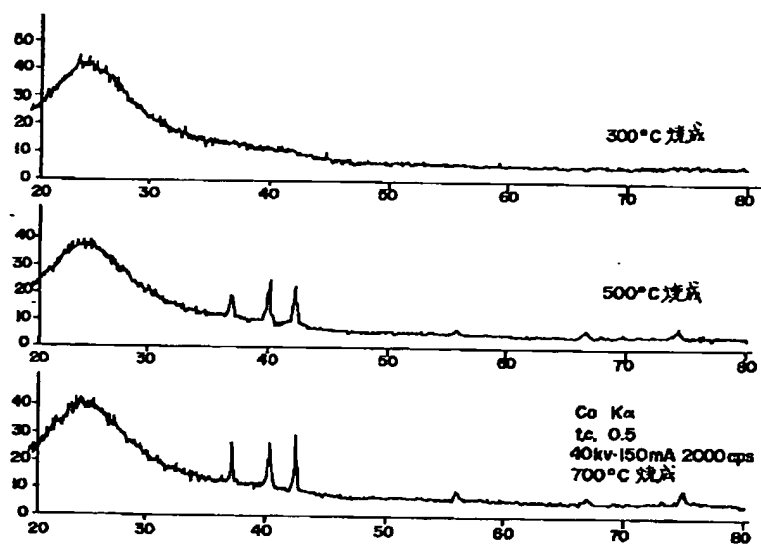
Zn(II)AA : 亜鉛アセチルアセトネート  
 DEA : ジエタノールアミン  
 EtOH : エタノール

【図3】





【図4】



## XP-002267025

AN - 1993-357028 [45]

AP - JP19920063437 19920319

CPY - IDEK

DC - E32 L03 S03 V01 X12

DR - 0245-U 0270-U 0271-U 0302-U 0304-U 0373-U 0431-U 0743-U 0929-U 1131-U  
1520-P

FS - CPI;EPI

IC - C01G9/02

MC - E35-C L03-B01A1

- S03-E02 V01-A02B1 X12-D01B X12-D02A1

M3 - [01] A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M720  
M903 M904 M910 N104 Q454 R043; R01520-P

PA - (IDEK ) IDEMITSU KOSAN CO LTD

PN - JP5262524 A 19931012 DW199345 C01G9/02 003pp

PR - JP19920063437 19920319

XA - C1993-158147

XIC - C01G-009/02

XP - N1993-275789

AB - J05262524 The process comprises; (a) mixing lower aliphatic alcohol and zinc n-propoxide and/or zinc acetate dihydrate and ethanolamines to prepare an application soln. for a zinc oxide thin film; (b) applying the soln. on a substrate; and (c) applying heat treatment to the soln..

- The lower aliphatic alcohol pref. comprises methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, sec. butyl alcohol, tert.-butyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, or ethylene glycol monoethyl ether. The ethanolamines comprises; monoethanolamine, diethanolamine, or triethanolamine.

- USE/ADVANTAGE - The obtd. thin zinc oxide film is used in sensors, surface wave devices, varistors, transparent electrodes, gamma-ray luminous materials. The application soln. has high concn. and good stability. The soln. produces a homogeneous and transparent thin zinc oxide film with good productivity. (Dwg.0/0)

CN - R01520-P

IW - PRODUCE THIN ZINC OXIDE FILM SENSE HEAT TREAT SUBSTRATE COATING  
SOLUTION COMPRISE LOWER ALIPHATIC ALCOHOL ZINC N PROPOXIDE ZINC  
ACETATE DI HYDRATE ETHANOLAMINE

IKW - PRODUCE THIN ZINC OXIDE FILM SENSE HEAT TREAT SUBSTRATE COATING  
SOLUTION COMPRISE LOWER ALIPHATIC ALCOHOL ZINC N PROPOXIDE ZINC  
ACETATE DI HYDRATE ETHANOLAMINE

NC - 001

OPD - 1992-03-19

ORD - 1993-10-12

PAW - (IDEK ) IDEMITSU KOSAN CO LTD

TI - Prod'n. of thin zinc oxide film for use in sensors etc. - involves heat treatment of substrate-coated soln. comprising lower aliphatic alcohol, zinc N-propoxide, zinc acetate dihydrate and ethanolamine(s)